

- ☑ For more records, click the Records link at page end.
- ☑ To change the format of selected records, select format and click Display Selected.
- ☑ To print/save clean copies of selected records from browser click Print/Save Selected.
- ☑ To have records sent as hardcopy or via email, click Send Results.

<input checked="" type="checkbox"/> Select All	<input type="checkbox"/> Clear Selections	<input type="button" value="Print/Save Selected"/>	<input type="button" value="Send Results"/>	<input type="button" value="Display Selected"/>	Format Fre
--	---	--	---	---	---------------

1. ☐ 4/5/1 DIALOG(R)File 352:Derwent WPI (c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009831567 **Image available**

WPI Acc No: 1994-111423/199414

XRAM Acc No: C94-051396

New and known m-phenylenediamine thioether derivs. - useful
as couplers in oxidn. hair dyes

Patent Assignee: JUNINO A (JUNI-I); L'OREAL SA (OREA)

Inventor: GENET A; JUNINO A; LAGRANGE A

Number of Countries: 018 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 591059	A1	19940406	EP 93402396	A	19931001	199414 B
FR 2696344	A1	19940408	FR 9211711	A	19921002	199417
CA 2107379	A	19940403	CA 2107379	A	19930930	199425
JP 6192055	A	19940712	JP 93247083	A	19931001	199432
US 5534036	A	19960709	US 93130902	A	19931004	199633
			US 94357745	A	19941216	
EP 591059	B1	19980415	EP 93402396	A	19931001	199819
DE 69317975	E	19980520	DE 617975	A	19931001	199826
			EP 93402396	A	19931001	
ES 2115035	T3	19980616	EP 93402396	A	19931001	199830

Priority Applications (No Type Date): FR 9211711 A 19921002

Cited Patents: 02Jnl.Ref: DE 3343642; EP 253593; FR 1061331; FR 2687308; US 4973760; US 4982002; WO 9222525

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 591059	A1	F	21	A61K-007/13	

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT SE

FR 2696344	A1	37	A61K-007/13
------------	----	----	-------------

CA 2107379	A	F	C07C-323/23
------------	---	---	-------------

JP 6192055	A	14	A61K-007/13
------------	---	----	-------------

US 5534036	A	11	A61K-007/13	Cont of application US 93130902
------------	---	----	-------------	---------------------------------

EP 591059	B1	F	32	A61K-007/13
-----------	----	---	----	-------------

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT SE

DE 69317975	E		A61K-007/13	Based on patent EP 591059
-------------	---	--	-------------	---------------------------

ES 2115035	T3		A61K-007/13	Based on patent EP 591059
------------	----	--	-------------	---------------------------

Abstract (Basic): EP 591059 A

Use of m-phenylenediamine thioethers of formula (I) or their acid-addn. salts for dyeing keratinic fibres, esp. human hair, is new:
Z = 1-18C alkyl, aryl(1-6C)alkyl, 1-6C hydroxyalkyl, 2-6C polyhydroxyalkyl, aryl, 1-4C fluoroalkyl or (CH₂)_nNR₆R₇; n = 1-6; R₆ and R₇ = H, 1-4C alkyl, 1-4C hydroxyalkyl or 1-6C acyl; R₁ and R₂ = H, 1-6C alkyl, 1-6C hydroxyalkyl, 2-6C polyhydroxyalkyl, carbamoyl(1-6C)alkyl, di(1-6C alkyl)carbamoyl, 1-6C aminoalkyl, acylamino(1-4C)alkyl, (2-6C)alkoxycarbonyl(1-4C)alkyl, CONH₂, (1-6C alkyl)carbamoyl or 1-4C fluoroalkyl; R₃ = H or 1-4C alkyl; R₄ and R₅ = H, 1-4C alkyl, 1-4C alkoxy, 1-4C hydroxyalkyl, halogen or SZ; provided that R₃-R₅ are not all H. Also claimed is a compsn. for dyeing keratinic fibres, esp. human hair, contg. at least one ortho- and/or para-type oxidn. dye precursor (II) and a coupler of formula (I). Also claimed is a process for dyeing keratinic fibres, esp. human hair, by applying (II) and (I) to the fibres in the presence of an oxidising

agent. Also claimed are new cpds. (I) where the definitions are as above except that: R4 and R5 = H, halogen, 1-4C alkoxy, 1-4C hydroxyalkyl or SR; R = 1-4C hydroxyalkyl, 2-6C polyhydroxyalkyl, aryl(1-6C)alkyl aryl or (CH₂)_nNR₆R₇; provided that (a) R4 and R5 are not both H and (b) R3 = alkyl when one of R4 and R5 is Cl.

ADVANTAGE - A wide range of shades with good fastness to light, washing, weather and perspiration may be obtained.

(Dwg. 0/0)

Title Terms: NEW; PHENYLENEDIAMINE; POLYTHIOETHER; DERIVATIVE; USEFUL;

COUPLE; OXIDATION; HAIR; DYE

Derwent Class: D21; E24

International Patent Class (Main): A61K-007/13; C07C-323/23

International Patent Class (Additional): C07C-323/26; C07C-323/33;

C07C-323/36

File Segment: CPI

Derwent WPI (Dialog® File 352): (c) 2003 Thomson Derwent. All rights reserved.

<input checked="" type="checkbox"/> Select All	<input type="checkbox"/> Clear Selections	Print/Save Selected	Send Results	Display Selected	Format
				Free	

© 2003 Dialog, a Thomson business

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-192055

(43)公開日 平成6年(1994)7月12日

(51)Int.Cl.⁵

A 6 1 K 7/13

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

8615-4C

審査請求 未請求 請求項の数14(全 14 頁)

(21)出願番号 特願平5-247083

(22)出願日 平成5年(1993)10月1日

(31)優先権主張番号 9 2 1 1 7 1 1

(32)優先日 1992年10月2日

(33)優先権主張国 フランス(FR)

(71)出願人 391023932

ロレアル

LOREAL

フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14

(72)発明者 アレクス ジュニノ

フランス国リヴリ - ガルガン, リュ

ドクチュル ベルゴニエ, 16

(72)発明者 アレン ラグランジ

フランス国シャトウ, リュ オギュスト

リヌワル, 29

(72)発明者 アレン ジネ

フランス国オレネ - ス - プワ, リ

ュ デ コケリコット, 9

(74)代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

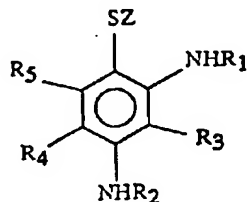
(54)【発明の名称】 硫化メタフェニレンジアミンを含有する染毛組成物

(57)【要約】

【目的】 新規な硫化メタフェニレンジアミン、これの少くとも一つをケラチン繊維の染色に使用することおよびこれを含む染色組成物を目的とする。

【構成】 本発明の硫化メタフェニレンジアミンは、一般式：

【化1】



(I)

ミル、モノアルキルカルバミル、フルオロアルキル基であり；R₃ は水素、アルキルであり；同じであるか異なるR₄ およびR₅ は水素、ハロゲン、アルコキシ、ヒドロキシアルキル、-SZ (Zは上記と同じ意味をもつ) であり；R₁、R₂ またはR₃ のうち少くとも一つは水素でない] を有する。

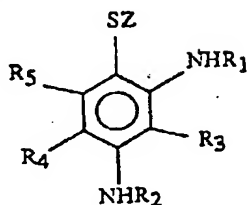
【式中、Zはアルキル、アルアルキル、モノヒドロキシアルキル、ポリヒドロキシアルキル、アリール、アミノアルキル、フルオロアルキル基であり；同じであるか異なるR₁ およびR₂ は水素、アルキル、モノヒドロキシアルキル、ポリヒドロキシアルキル、モノカルバミルアルキル、ジカルバミルアルキル、アミノアルキル、アシルアミノアルキル、カルボアルコキシアルキル、カルバ

1

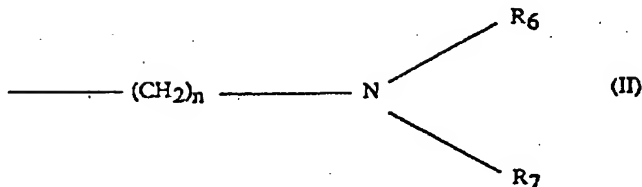
【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式：

【化1】



(I)



(II)

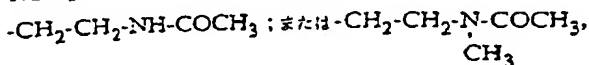
(式中、nは1から6の整数を表わし、同じであるか異なるR₆ およびR₇ は水素原子またはC₁～C₄ アルキル基、C₁～C₄ ヒドロキシアルキル基、C₁～C₆ アシル基を表わす) のアミノアルキル基を表わし、同じであるか異なるR₁ およびR₂ は水素原子、C₁～C₆ アルキル基、C₁～C₆ モノヒドロキシアルキル基、C₂～C₆ ポリヒドロキシアルキル基、C₁～C₆ モノカルバミルアルキル基、ジアルキルカルバミル(C₁～C₆)基、C₁～C₆ アミノアルキル基、C₁～C₄ アシルアミノアルキル基、C₂～C₆ カルボアルコキシアルキル(C₁～C₄)基、カルバミルまたはC₁～C₆ モノアルキルカルバミル、C₁～C₄ フルオロアルキルを表わし；R₃ は水素原子、C₁～C₄ アルキル基を表わし、同じであるか異なるR₄ およびR₅ は、水素原子、C₁～C₄ アルキル基、C₁～C₄ アルコキシ基、C₁～C₄ ヒドロキシアルキル基、ハロゲン、Zが上記に示す意味をもつとして-SZを表わし、R₃、R₄ またはR₅ の少くとも一つは水素原子でない]を有する少くとも一つの硫化メタフェニレンジアミンおよび対応する酸塩をケラチン繊維、特にヒトの毛髪の染色に使用すること。

【請求項2】 式(I)の硫化メタフェニレンジアミンをオルトおよび(または)パラ酸化染料前駆体の存在で使用する、請求項1記載の使用。

【請求項3】 式(I)の化合物において、Zがメチル、エチル、プロピル、ブチル、ドデシル、ヘキサデシル、ベンジル、フェニル基；

-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CHOH-CH₂-OH, -CH₂-CHOH-CH₃, のうちから選択するモノまたはポリヒドロキシアルキル基；
-CH₂-CH₂NH₂, -CH₂-CH₂-NHCH₃, のうちから選択するアミノアルキル基；

【化3】



のうちから選択するアシルアミノアルキル基を表わし、

2

【式中、ZはC₁～C₁₈アルキル基、アルキル基がC₁～C₆であるアルアルキル基、C₁～C₆ モノヒドロキシアルキル基またはC₂～C₆ ポリヒドロキシアルキル基、アリール基、C₁～C₄ フルオロアルキル基、式：
【化2】

かつR₆ またはR₇ がアシル基を表わす場合、アシル基はホルミル、アセチルまたはプロピオニル基である、請求項1または2に記載の使用。

【請求項4】 式(I)の化合物を、2-メチル-4-メチルチオ-1, 3-ジアミノベンゼン、2-エチル-4-メチルチオ-1, 3-ジアミノベンゼン、4-クロロ-6-プロピルチオ-1, 3-ジアミノベンゼン、4, 6-ビス-メチルチオ-1, 3-ジアミノベンゼン、4, 6-ビス-エチルチオ-1, 3-ジアミノベンゼン、4, 6-ビス-トリフルオロメチルチオ-1, 3-[N, N'-ビス(2', 2', 2'-トリフルオロエチル)] ジアミノベンゼン、4-メチル-6-メチルチオ-1, 3-ジアミノベンゼン、4-エチルチオ-6-メチル-1, 3-ジアミノベンゼン、4-カルボキシエチルチオ-6-カルボキシメチルチオ-1, 3-ジアミノベンゼン、4, 6-ビス-カルボキシエチルチオ-1, 3-ジアミノベンゼン、2-メチル-4, 6-ビス-メチルチオ-1, 3-ジアミノベンゼン、4, 6-ビス-エチルチオ-2-メチル-1, 3-ジアミノベンゼン、4, 6-ビス-プロピルチオ-2-メチル-1, 3-ジアミノベンゼン、4-メトキシ-6-β-アセチルアミノエチルチオ-1, 3-ジアミノベンゼン、4-メトキシ-6-メチルチオ-1, 3-ジアミノベンゼン、5-クロロ-2-メチル-4-β-アセチルアミノエチルチオ-1, 3-ジアミノベンゼン、4, 6-ビス-ヒドロキシエチルチオ-1, 3-ジアミノベンゼンおよびこれらの酸塩のうちから選択する、請求項1から3のいずれか1項に記載の使用。

【請求項5】 対応する酸塩を塩酸塩、硫酸塩または臭化水素酸塩のうちから選択する、請求項1から4のいずれか1項に記載の使用。

【請求項6】 酸化染料前駆体を、パラフェニレンジアミン、パラアミノフェノール、ピリジン、ピリミジンまたはピラゾールから誘導するパラ複素環前駆体、オルトアミノフェノールおよびビスフェニルアルキレンジアミンのうちから選択する、請求項2から5のいずれか1項

に記載の使用。

【請求項7】 染色に適する媒体中に、少くとも一つのオルトおよび（または）パラ型の酸化染料前駆体と、カップラーとしての少くとも一つの、請求項1、3または4のいずれか1項に記載の硫化メタフェニレンジアミンとを含有する、ケラチン繊維、特にヒトの毛髪用染色組成物。

【請求項8】 メタジフェノール、メタアミノフェノール、式(I)のものとは異なるメタフェニレンジアミン、メタアシルアミノフェノール、メタウレイドフェノール、メタカルボアルコキシアミノフェノール、 α -ナフトール、インドール誘導体、活性メチレン基を有するカップラーのうちから選択する別なカップラーを含有する、請求項7記載の染色組成物。

【請求項9】 式(I)の化合物の少くとも一つを組成物の全重量の0.05~3.5重量%含有する、請求項7または8に記載の染色組成物。

【請求項10】 オルトおよび（または）パラ型の酸化染料前駆体とカップラーを、組成物の全重量に対して0.3~7重量%含有する、請求項7から9のいずれか1項に記載の染色組成物。

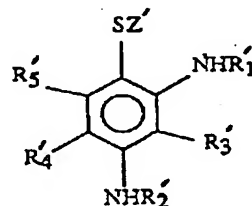
【請求項11】 組成物の全重量に対して0.5~55重量%の濃度の、陽イオン、陰イオン、非イオン、両性イオン界面活性剤またはこれらの混合物、組成物の全重

量に対して1~40重量%の濃度の有機溶媒、直接染料、組成物の全重量に対して0.1~5重量%の増粘剤および組成物の全重量に対して0.05~1.5重量%の割合の酸化防止剤のうちから選択する補助剤をさらに含有する、請求項7から10のいずれか1項に記載の染色組成物。

【請求項12】 液体、クリーム状物、ゲルまたは適当な他の形をとるか、あるいは推進剤の存在下でエアゾル容器内に包装されてムースを形成できる、請求項7から11のいずれか1項に記載の染色組成物。

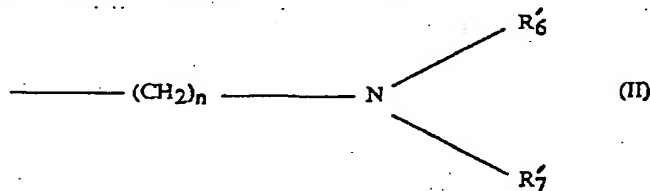
【請求項13】 一般式：

【化4】



【式中、Z' はC₁~C₁₈アルキル基、アルキル基がC₁~C₆であるアルアルキル基、C₁~C₆モノヒドロキシアルキル基またはC₂~C₆ポリヒドロキシアルキル基、アリール基、C₁~C₄フルオロアルキル基、式：

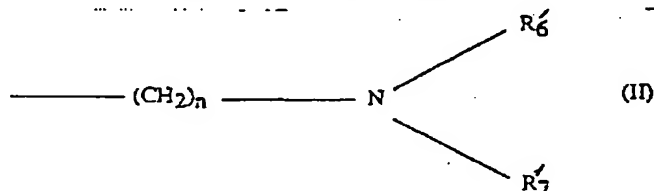
【化5】



（式中、nは1から6の整数を表わし、同じであるか異なるR₆'およびR₇'は水素原子またはC₁~C₄アルキル基、C₁~C₄ヒドロキシアルキル基、C₁~C₆アシル基を表わす）のアミノアルキル基を表わし；同じであるか異なるR₁'およびR₂'は水素原子、C₁~C₆アルキル基、C₁~C₆モノヒドロキシアルキル基、C₂~C₆ポリヒドロキシアルキル基、C₁~C₆モノカルバミルアルキル基、C₁~C₆ジアルキルカルバミル基、C₁~C₆アミノアルキル基、C₁~C₄アシルアミノアルキル基、C₂~C₆カルボアルコキシア

ルキル（C₁~C₄）基、カルバミルまたはC₁~C₆モノアルキルカルバミル基、C₁~C₄フルオロアルキル基を表わし；R₃'は水素原子、C₁~C₄アルキル基を表わし；同じであるか異なるR₄'およびR₅'は、水素原子、ハロゲンC₁~C₄アルコキシ基、C₁~C₄ヒドロキシアルキル基、RがC₁~C₄ヒドロキシアルキル基、C₂~C₆ポリヒドロキシアルキル基、アルキル基がC₁~C₆であるアルアルキル基、アリール基、式

【化6】



（式中、nは1から6の整数を表わし、同じであるか異なるR₆'およびR₇'は水素原子またはC₁~C₄アルキル基、C₁~C₄ヒドロキシアルキル基、またはC₁~C₆アシル基を表わす）のアミノアルキル基を表わ

すものとした-SR基を表わすが、ただし、R₄'とR₅'とは同時に水素原子を表わさず；R₄'またはR₅'の一つが塩素原子を表わす場合、R₃'はアルキル基を表わす）を有する新規な硫化メタフェニレンジア

ミン。

【請求項14】 4-メトキシ6-β-アセチルアミノエチルチオ-1, 3-ジアミノベンゼン、4-メトキシ6-メチルチオ-1, 3-ジアミノベンゼン、5-クロロ2-メチルチオ4-β-アセチルアミノエチルチオ-1, 3-ジアミノベンゼン、4, 6-ビス-ヒドロキシエチルチオ-1, 3-ジアミノベンゼンのうちから選択する、請求項13記載の硫化メタフェニレンジアミン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はケラチン繊維特にヒトの毛髪を染色するために硫化メタフェニレンジアミンを使用すること、この組成物の使用方法ならびに新規な硫化メタフェニレンジアミンおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ケラチン繊維を染色するのに、酸化染料前駆体と組合わせて芳香族アミンの硫化誘導体を使用されてきた。酸化染料前駆体とカップラーを含む染色組成物でケラチン繊維特にヒトの毛髪を染色することが知られている。変色剤とも称されるカップラーは酸化染料前駆体によって得る色調を変化させることができる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ケラチン繊維特にヒトの毛髪の染色の分野においては、巾広い種類の色調を得ることができしかも光線、洗浄、悪天候、発汗および毛髪に対してなしうる種々の処理に対して十分な抵抗力をもつ色を毛髪に与える、酸化染料前駆体と組合わされるカップラーが研究されてきた。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、オルトおよび（または）パラ型の酸化染料および酸化剤とともにある種の硫化メタフェニレンジアミンをカップラーとして

ケラチン繊維用の染色組成物中に使用することにより、ケラチン繊維特にヒトの毛髪に適用の後、光線、洗浄、悪天候、発汗および毛髪に対してなしうる種々の処理に対して特に顕著な抵抗力を示す巾広い種類の色調を得ることができるを見出し、このことが本発明の目的をなしている。

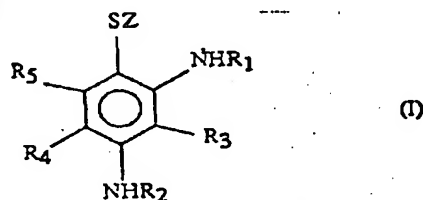
【0005】 従って本発明は、ケラチン繊維特にヒトの毛髪を染色するために下記に規定する硫化メタフェニレンジアミンを使用することを目的とする。

10 【0006】 本発明の他の目的は、オルトおよび（または）パラ型の少くとも一つの酸化染料前駆体と下記に規定する式 (II) の少くとも一つの硫化メタフェニレンジアミンを含む、ケラチン繊維特にヒトの毛髪を染色するために使用する酸化染色組成物からなる。

【0007】 本発明は新規な硫化メタフェニレンジアミンおよびその製造方法も目的とする。本発明の別な目的は、以下の記載および実施例を閲読すれば明らかとなるであろう。

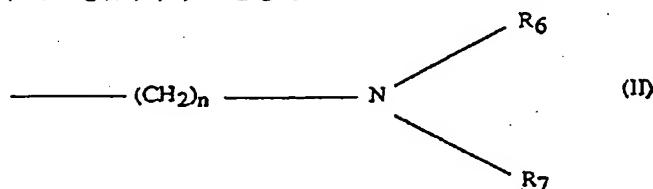
【0008】 本発明は一般式：

20 【化7】



【式中、ZはC₁ ~ C₁₈ アルキル基、アルキル基がC₁ ~ C₆ であるアルアルキル基、C₁ ~ C₆ モノヒドロキシアルキル基またはC₂ ~ C₆ ポリヒドロキシアルキル基、アリール基、C₁ ~ C₄ フルオロアルキル基、式：

【化8】



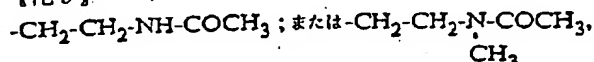
（式中、nは1から6の整数を表わし、同じであるか異なるR₆ およびR₇ は水素原子またはC₁ ~ C₄ アルキル基、C₁ ~ C₄ ヒドロキシアルキル基、C₁ ~ C₆ アシル基を表わす）のアミノアルキル基を表わし；同じであるか異なるR₁ およびR₂ は水素原子、C₁ ~ C₆ アルキル基、C₁ ~ C₆ モノヒドロキシアルキル基、C₂ ~ C₆ ポリヒドロキシアルキル基、C₁ ~ C₆ モノカルバミルアルキル基、ジアルキルカルバミル (C₁ ~ C₆) 基、C₁ ~ C₆ アミノアルキル基、C₁ ~ C₄ アシルアミノアルキル基、C₂ ~ C₆ カルボアルコキシアルキル (C₁ ~ C₄) 基、カルバミルまたはC₁ ~ C₆ モノアルキルカルバミル基、C₁ ~ C₄ フルオロアルキ

ル基を表わし；R₃ は水素原子、C₁ ~ C₄ アルキル基を表わし、同じであるか異なるR₄ およびR₅ は、水素原子、C₁ ~ C₄ アルキル基、C₁ ~ C₄ アルコキシ基、C₁ ~ C₄ ヒドロキシアルキル基、ハロゲン、Zが上記に示す意味をもつとして-SZを表わし、R₃、R₄ またはR₅ の少くとも一つは水素原子でない）を有する少くとも一つの硫化メタフェニレンジアミンおよびその酸の塩をケラチン繊維特にヒトの毛髪を染色するのに使用することを目的とする。

【0009】 本発明の一般式 (I) の硫化メタフェニレンジアミンにおける基Zに関する好ましい規定のうち、C₁ ~ C₁₈ アルキル基は、メチル、エチル、プロピル、

ブチル、ドデシル、ヘキサデシル基を表わし；アルキル基はベンジル基を表わし；モノまたはポリヒドロキシアルキル基は、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$ を表わし、アリール基はフェニル基を表わし；アミノアルキル基は、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NHCH}_3$ を表わし；アシルアミノアルキル基は

【化9】



を表わし、かつ R_6 および R_7 がアシル基を表わす場合、アシル基はホルミル、アセチルおよびプロピオニル基を表わすのが好ましい。 R_3 がアルキル基を表わす場合、アルキル基はメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチルまたはイソブチル基である。対応する酸の塩は塩酸塩、硫酸塩または臭化水素酸塩のうちから選択するのが好ましい。

【0010】一般式(I)の硫化メタフェニレンジアミンのうち、2-メチル-4-メチルチオ-1, 3-ジアミノベンゼン、IUPAC命名法では2-メチル-4-メチルスルファニル-ベンゼン-1, 3-ジアミン、2-エチル-4-メチルチオ-1, 3-ジアミノベンゼン、IUPAC命名法では2-エチル-4-メチルスルファニル-ベンゼン-1, 3-ジアミン、4-クロロ-6-プロピルチオ-1, 3-ジアミノベンゼン、IUPAC命名法では4-クロロ-6-プロピルスルファニル-ベンゼン-1, 3-ジアミン、4, 6-ビス-メチルチオ-1, 3-ジアミノベンゼン、IUPAC命名法では4, 6-ビス-メチルスルファニル-ベンゼン-1, 3-ジアミン、4, 6-ビス-エチルチオ-1, 3-ジアミノベンゼン、IUPAC命名法では4, 6-ビス-エチルスルファニル-ベンゼン-1, 3-ジアミン、4, 6-ビス-トリフルオロメチルチオ-1, 3-

[N, N' ビス (2, 2, 2トリフルオロエチル)] ジアミノベンゼン、IUPAC命名法ではN, N' -ビス-(2, 2, 2トリフルオロエチル)-4, 6-ビス-トリフルオロスルファニル-ベンゼン-1, 3-ジアミン、4-メチル-6-メチルチオ-1, 3-ジアミノベンゼン、IUPAC命名法では4-メチル-6-メチルスルファニル-ベンゼン-1, 3-ジアミン、4-エチルチオ-6-メチル-1, 3-ジアミノベンゼン、IUPAC命名法では4-エチルスルファニル-6-メチル-ベンゼン-1, 3-ジアミン、4-カルボキシエチルチオ-6-カルボキシメチルチオ-1, 3-ジアミノベンゼン、IUPAC命名法では3-(2, 4-ジアミノ-5-カルボキシメチルスルファニル-フェニルスルファニル)-プロピオン酸、4, 6-ビス-カルボキシエチルチオ-1, 3-ジアミノベンゼン、IUPAC命名法では3-[2, 4-ジアミノ-5-(2-カルボキシエチルスルファニル)-フェニルスルファニル]-プロピオン酸、2-メチル-4, 6-ビス-メ

チルチオ-1, 3-ジアミノベンゼン、IUPAC命名法では2-メチル-4, 6-ビス-メチルスルファニル-ベンゼン-1, 3-ジアミン、4, 6-ビス-エチルチオ-2-メチル-1, 3-ジアミノベンゼン、IUPAC命名法では4, 6-ビス-エチルスルファニル-2-メチル-ベンゼン-1, 3-ジアミン、4, 6-ビス-プロピルチオ-2-メチル-1, 3-ジアミノベンゼン、IUPAC命名法では4, 6-ビス-プロピルスルファニル-2-メチル-ベンゼン-1, 3-ジアミン、4-メトキシ-6- β -アセチルアミノエチルチオ-1, 3-ジアミノベンゼン、IUPAC命名法ではN-[2-(2, 4-ジアミノ-5-メトキシフェニルスルファニル)-エチル]アセトアミド、4-メトキシ-6-メチルチオ-1, 3-ジアミノベンゼン、IUPAC命名法では4-メトキシ-6-メチルスルファニル-ベンゼン-1, 3-ジアミン、5-クロロ-2-メチル-4- β -アセチルアミノエチルチオ-1, 3-ジアミノベンゼン、IUPAC命名法ではN[2-(2, 4-ジアミノ-6-クロロ-3-メチルフェニル-スルファニル)エチル]アセトアミド、IUPAC命名法では2-[2, 4-ジアミノ-5-(2-ヒドロキシエチルスルファニル)-フェニルスルファニル]-エタノールをあげることができる。

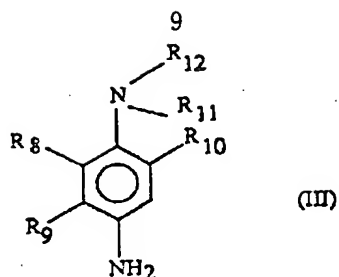
【0011】式(I)の化合物はそれ自体で知られたオルトおよび(または)パラ型の酸化染料前駆体の存在下でカップラーとして有用であり、前駆体とカップラーとの酸化縮合反応を用いる方法により酸化染料で染毛するのを可能とする。

【0012】オルトおよび(または)パラ型の染料前駆体は、それ自体としては染料でないが、単独であるいはカップラーまたは変色剤の存在で酸化縮合方法によって染料を生成する化合物である。オルトまたはパラ型の酸化染料前駆体は、互いにたいしてオルトまたはパラの位置にアミノまたはヒドロキシ官能基を二つ含むベンゼン化合物または複素環化合物である。

【0013】オルトまたはパラ型の酸化染料前駆体は、パラフェニレンジアミン、パラアミノフェノール、ピリジンから、ピリジンからまたはピラゾロールから誘導するパラ複素環前駆体例えば2, 5-ジアミノピリジン、2-ヒドロキシ5-アミノピリジン、2, 4, 5, 6-テトラアミノピリジン、4, 5-ジアミノ-メチルピラゾール、2-ジメチルアミノ4, 5, 6-トリアミノピリジン、オルトアミノフェノールおよびいわゆる「複」塩基のうちから選択できる。

【0014】パラフェニレンジアミンとして式(III)

【化10】



(式中、同じであるか異なる R_8 、 R_9 、 R_{10} は水素原子またはハロゲン原子、アルキル、アルコキシ、カルボキシスルホまたは $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシアルキル基を表わし；同じであるか異なる R_{11} および R_{12} は水素原子、アルキル、ヒドロキシアルキル、アルコキシアルキル、カルバミルアルキル、メシルアミノアルキル、アセチルアミノアルキル、ウレイドアルキル、カルボアルコシアミノアルキル、スルホアルキル、ピペリジノアルキル、モルホリノアルキル、または必要に応じてパラ位置においてアミノ基により置換されているフェニル基を表わすか；あるいはこれらが結合している窒素原子とともにピペリジノ複素環を形成するが、ただし R_{11} および R_{12} が水素原子を表わさない場合には、 R_8 または R_{10} が水素原子を表わすものとする)に相当する化合物およびその塩を特にあげることができる。これらのアルキルまたはアルコキシ基は1~4個の炭素原子をもつのが好ましく、また特にメチル、エチル、プロピル、メトキシおよびエトキシ基を表わす。

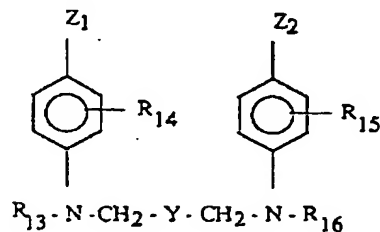
【0015】式(III)の化合物のうち、パラフェニレンジアミン、p-トルイレンジアミン、メトキシパラフェニレンジアミン、クロロパラフェニレンジアミン、2, 3-ジメチルパラフェニレンジアミン、2, 6-ジメチルパラフェニレンジアミン、2, 6-ジエチルパラフェニレンジアミン、2, 5-ジメチルパラフェニレンジアミン、2-メチル5-メトキシパラフェニレンジアミン、2, 6-ジメチル5-メトキシパラフェニレンジアミン、N, N-ジメチルパラフェニレンジアミン、N, N-ジエチルパラフェニレンジアミン、N, N-ジプロピルパラフェニレンジアミン、3-メチル4-アミノN, N-ジエチルアニリン、N, N-ジ- (β -ヒドロキシエチル) パラフェニレンジアミン、3-メチル4-アミノN, N-ジ- (β -ヒドロキシエチル) アニリン、3-クロロ-4-アミノN, N-ジ- (β -ヒドロキシエチル) アニリン、4-アミノN, N- (エチル, カルバミルメチル) アニリン、3-メチル4-アミノN, N- (エチル, カルバミルエチル) アニリン、4-アミノN, N- (エチル, β -ピペリジノエチル) アニリン、3-メチル4-アミノN, N- (エチル, β -ピペリジノエチル) アニリン、4-アミノN, N- (エチル, β -モルホリノエチル) アニリン、3-メチル4-アミノN, N- (エチル, β -モルホリノエチル) アニリン、4-アミノN, N- (エチル, β -アセチルアミノエチル) アニリン、4-アミノN, N- (β -メトキシ

エチル) アニリン、3-メチル4-アミノN, N- (エチル, β -アセチルアミノエチル) アニリン、4-アミノN, N- (エチル, β -メシルアミノエチル) アニリン、3-メチル4-アミノN, N- (エチル, β -メシルアミノエチル) アニリン、4-アミノN, N- (エチル, β -スルホエチル) アニリン、3-メチル4-アミノN, N- (エチル, β -スルホエチル) アニリン、N- [(4'-アミノ) フェニル] -モルホリン、N- [(4'-アミノ) フェニル] -ピペリジン、2-ヒドロキシエチルパラフェニレンジアミン、フルオロパラフェニレンジアミン、カルボキシパラフェニレンジアミン、スルホパラフェニレンジアミン、2-イソプロピルパラフェニレンジアミン、2-n-プロピルパラフェニレンジアミン、ヒドロキシ-2-n-プロピルパラフェニレンジアミン、2-ヒドロキシメチルパラフェニレンジアミン、N, N-ジメチル3-メチルパラフェニレンジアミン、N, N-ジメチル3-メチルパラフェニレンジアミン、N, N- (エチル, β -ヒドロキシエチル) パラフェニレンジアミン、N- (ジヒドロキシプロピル) パラフェニレンジアミン、N-4'-アミノフェニルパラフェニレンジアミン、N-フェニルパラフェニレンジアミンをあげることができる。これらのパラフェニレンジアミンは遊離の塩基の形であるいは塩酸塩、臭化水素酸塩または硫酸塩のような塩の形で利用できる。

【0016】p-アミノフェノール化合物のうち、p-アミノフェノール、2-メチル4-アミノフェノール、3-メチル4-アミノフェノール、2-クロロ4-アミノフェノール、3-クロロ4-アミノフェノール、2, 6-ジメチル4-アミノフェノール、3, 5-ジメチル4-アミノフェノール、2, 3-ジメチル4-アミノフェノール、2, 5-ジメチル4-アミノフェノール、2-ヒドロキシメチル4-アミノフェノール、2- (β -ヒドロキシエチル) 4-アミノフェノール、2-メトキシ4-アミノフェノール、3-メトキシ4-アミノフェノール、3- (β -ヒドロキシエトキシ) 4-アミノフェノール、2-メトキシメチル4-アミノフェノール、2-アミノメチル4-アミノフェノール、2- β -ヒドロキシエチルアミノメチル4-アミノフェノール、2-エトキシメチル4-アミノフェノール、2- (β -ヒドロキシエトキシ) メチル4-アミノフェノールをあげることができる。

【0017】いわゆる「複」塩基は式：

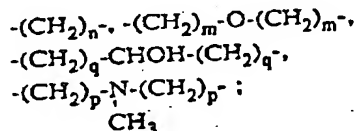
【化11】



(IV)

〔式中、同じであるか異なる Z_1 および Z_2 はヒドロキシルまたは $NH R_{17}$ 基を表わすが、ただし R_{17} は水素原子または低級アルキル基を表わし；同じであるか異なる R_{14} および R_{15} は水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表わし；同じであるか異なる R_{13} および R_{16} は、水素原子、アルキル、ヒドロキシルアルキルまたはアミノ残基が置換されていてよいアミノアルキル基を表わし； Y は基：

【化12】



（式中、 n は0から8の整数を表わし、 m 、 p および q は0から4の整数を表わす）からなる群から選択される基を表わす）に相当するビスフェニルアルキレンジアミンである。この塩基は酸付加塩の形をとってもよい。

【0018】上記に示すアルキルまたはアルコキシ基は炭素原子1～4個をもつ基特に、メチル、エチル、プロピル、メトキシおよびエトキシ基を表わすのが好ましい。

【0019】式(IV)の化合物のうち、 N 、 N' ービスー（ β ーヒドロキシエチル） N 、 N' ービスー（4'ーアミノフェニル）1，3ージアミノ2ープロパノール、 N 、 N' ービスー（ β ーヒドロキシエチル） N 、 N' ービスー（4'ーアミノフェニル）エチレンジアミン、 N 、 N' ービスー（4ーアミノフェニル）テトラメチレンジアミン、 N 、 N' ービスー（ β ーヒドロキシエチル） N 、 N' ービスー（4ーアミノフェニル）テトラメチレンジアミン、 N 、 N' ービスー（4ーメチルアミノフェニル）テトラメチレンジアミン、 N 、 N' ービスー（エチル） N 、 N' ービスー（4'ーアミノ3'ーメチルフェニル）エチレンジアミンをあげることができる。オルトアミノフェノールのうち、1ーアミノ2ーヒドロキシベンゼン、6ーメチル1ーヒドロキシ2ーアミノベンゼン、4ーメチル1ーアミノ2ーヒドロキシベンゼン、4ーアセチルアミノ1ーアミノ2ーヒドロキシベンゼンを特にあげることができる。

【0020】式(I)の化合物は、本発明の別な目的をなす染色組成物によってケラチン繊維特にヒトの毛髪に適用される。本発明の組成物は染色に適する媒体中に上記に規定する硫化メタフェニレンジアミンを少くとも一つ含有する。好ましい組成物は上記に規定したごとく少くとも一つの酸化染料前駆体とともに上記に規定したごとく少くとも一つの硫化メタフェニレンジアミンを含有する。

【0021】本発明の染色組成物は、上記に規定する式(I)に相当するカップラーに加えて、それ自体知られた他のカップラー例えばメタジフェノール、メタアミノ

フェノール、上記の式(I)のものとは異なるメタフェニレンジアミン、メタアシルアミノフェノール、メタウレイドフェノール、メタカルボアルコキシアミノフェノール、 α ーナフトール、インドール誘導体、活性メチレン基を有するカップラー例えば β ーケトン化合物、ピラゾロンも含有してよい。

【0022】これらのカップラーのうち、一層特定には2，4ージヒドロキシフェノキシエタノール、2，4ージヒドロキシアニソール、メタアミノフェノール、レゾルシンのモノメチルエーテル、レゾルシン、2ーメチルレゾルシン、2ーメチル5ーアミノフェノール、2ーメチル5ー N ー（ β ーヒドロキシエチル）アミノフェノール、2ーメチル5ー N ー（ β ーメシルアミノエチル）アミノフェノール、2，6ージメチル3ーアミノフェノール、6ーヒドロキシベンゾイルモルホリン、2，4ージアミノアニソール、2，4ージアミノフェノキシエタノール、6ーアミノベンゾモルホリン、〔2ー N ー（ β ーヒドロキシエチル）アミノ4ーアミノ〕フェノキシエタノール、2ーアミノ4ー N ー（ β ーヒドロキシエチル）アミノアニソール、（2，4ージアミン）フェニルー β ー γ ージヒドロキシプロピルエーテル、2，4ージアミノフェノキシエチルアミン、1，3ージメトキシ2，4ージアミノベンゼン、1，3，5ートリメトキシ2，4ージアミノベンゼン、1ーアミノ3，4ーメチレンジオキシベンゼン、1ーヒドロキシ3，4ーメチレンジオキシベンゼン、2ークロロ6ーメチル3ーアミノフェノール、2ーメチル3ーアミノフェノール、2ークロロレゾルシノール、6ーメトキシ3ーヒドロキシエチルアミノアニリン、1ーエトキシ2ービス（ β ーヒドロキシエチル）アミノ4ーアミノベンゼン、3ージエチルアミノフェノール、1，3ージヒドロキシ2ーメチルベンゼン、1ーヒドロキシ2，4ージクロロ3ーアミノベンゼン、4，6ージ（ヒドロキシエトキシ）1，3ージアミノベンゼン、4ーメチル6ーエトキシ1，3ージアミノベンゼン、4ークロロ6ーメチル3ーアミノフェノール、6ークロロ3ートリフルオロエチルアミノフェノールおよびこれらの塩をあげることができる。

【0023】酸化染料前駆体によって与えられる染色に濃淡をつけた反射色を与えるために、染色技術において周知であるごとく、組成物に直接染料例えばアゾ染料、アントラキノン染料またはベンゼン系列のニトロ誘導体を添加してよい。

【0024】本発明の染色組成物中に使用するパラおよび（または）オルト型の酸化染料前駆体とカップラーとを合わせたものは、この組成物の重量に対して0.3～7重量%に相当する。式(I)の硫化メタフェニレンジアミン化合物の濃度は組成物の全重量の0.05～3.5重量%の範囲で変化してよい。

【0025】本発明の染色組成物はその好ましい実施態様において、技術上周知の陰イオン、陽イオン、非イオ

ン、両性界面活性剤またはこれらの混合物も含有する。これらの界面活性剤は組成物の全重量に対して0.5～55重量%、好ましくは2～50重量%の割合で本発明の組成物中に存在する。

【0026】本組成物は水中に十分に溶解しない成分を溶解するために有機溶媒も含有してよい。有機溶媒のうち、エタノールおよびイソプロパノールのようなC₁～C₄低級アルコール；グリセロール；グリコール例えば2-ブトキシエタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、またはグリコールエーテル例えばジエチレングリコールのモノエチルエーテルおよびモノメチルエーテルならびに芳香族アルコール例えばベンジルアルコールまたはフェノキシエタノール、これらに類似の化合物およびこれらの混合物を例としてあげることができる。溶媒は組成物の全重量の1～40重量%、特に5～30重量%の割合で存在するのが好ましい。

【0027】本発明の組成物中に添加できる増粘剤は、アルギン酸ナトリウム、アラビアガム、必要に応じて架橋したアクリル酸のポリマー、セルロース誘導体、キサンタンガムのようなヘテロバイオポリサッカライドのうちから選択でき、またベントナイトのような無機増粘剤もまた使用できる。増粘剤は組成物の全重量に対して0.1～5重量%、特に0.2～3重量%の割合で存在するのが好ましい。

【0028】組成物中に存在してよい酸化防止剤は、亜硫酸ナトリウム、チオグリコール酸、重亜硫酸ナトリウム、デヒドロアスコルビン酸、ハイドロキノンおよびホモゲンチジン酸のうちから特に選択する。これらの酸化防止剤は組成物の全重量に対して0.05～1.5重量%の割合で組成物中に存在する。

【0029】組成物のpHは3から10.5の範囲にある。pHは、技術上周知のアルカリ剤例えばアンモニア、アルカリ炭酸塩、モノー、ジーおよびトリエタノールアミンのようなアルカノールアミンおよびそれらの誘導体または水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム、あるいは標準的な酸性剤例えば塩酸、酒石酸、クエン酸および燐酸のような無機または有機酸によって所望の値に調整する。本発明の組成物は、化粧品として許容できる他の補助剤例えば浸透剤、金属イオン封鎖剤、香料、緩衝剤なども含有してよい。

【0030】本発明の組成物は、液体、クリーム状物、ゲルのような形あるいはケラチン繊維特にヒトの毛髪を染色するのに適する他のあらゆる形といった種々の形をとってよい。本組成物は推進剤の存在でエアゾル容器内に包装されてよく、ムースを形成できる。

【0031】本発明においては、式(I)の化合物は、それとオルトおよび(または)パラ型の酸化染料前駆体とを酸化剤の存在下でケラチン繊維上に適用することを

包含する方法に使用する。

【0032】パラおよび(または)オルト型の酸化染料前駆体と式(I)のカップラーとを含有する本発明の染色組成物は、酸化剤による発色を採用する方法に使用する。この方法においては、上記に規定する染色組成物を、発色を可能とするのに十分な量の酸化剤溶液と使用時に混合し、次いで、得られる混合物をケラチン繊維特にヒトの毛髪上に適用する。

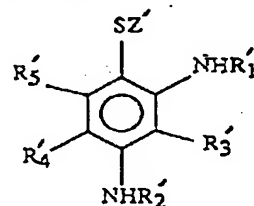
【0033】毛髪上に適用する組成物のpHは、2から13の間であるのが好ましい。pHは、技術上周知のアルカリ剤例えばアンモニア、アルカリ炭酸塩、モノー、ジーおよびトリエタノールアミンのようなアルカノールアミンおよびそれらの誘導体または水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウム、あるいは標準的な酸性剤例えば塩酸、酒石酸、クエン酸、燐酸およびスルホン酸のような無機または有機酸によって所望の値に調整する。酸化性溶液は酸化剤として、過酸化水素、過酸化尿素、過酸塩例えば過硫酸アンモニウム、有機過酸およびその塩またはアルカリ金属の臭素酸塩を含む。20容強度の過酸化水素溶液を使用するのが好ましい。

【0034】得られる混合物は毛髪上に適用しかつ10～40分間、望ましくは15～30分間放置し、その後毛髪をリンスし、シャンプー洗浄し、再びリンスしかつ乾燥する。上記に規定する式(I)のカップラーは、オルトおよび(または)パラ型の酸化染料前駆体またはその混合物をある段階で適用しかつ式(I)のカップラーを含有する染色組成物を別な段階で適用することからなる複数段階を有する方法に使用することもできる。

【0035】酸化剤は、第2段階に際して適用する組成物中に適用の直前に導入することができ、あるいは第3段階においてケラチン繊維そのものの上に適用できる。放置時間、pH、洗浄および乾燥といった条件は、上記したものと同一である。

【0036】本発明の他の目的は、式：

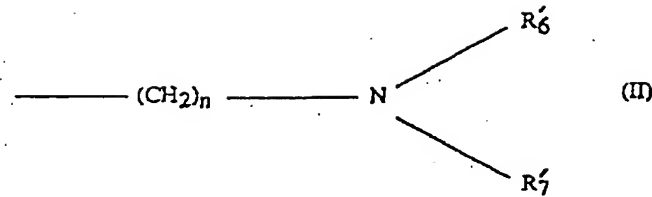
【化13】



(V)

〔式中、Z'はC₁～C₁₈アルキル基、アルキル基がC₁～C₆であるアルアルキル基、C₁～C₆モノヒドロキシアルキル基またはC₂～C₆ポリヒドロキシアルキル基、アリール基、C₁～C₄フルオロアルキル基、式：

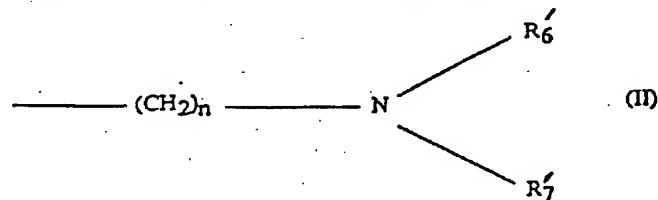
【化14】



(式中、 n は1から6の整数を表わし、同じであるか異なる R_6' および R_7' は水素原子または $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ヒドロキシアアルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アシル基を表わす)のアミノアルキル基を表わし；同じであるか異なる R_1' および R_2' は水素原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ モノヒドロキシアアルキル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ ポリヒドロキシアアルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ モノカルバミルアルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ ジアルキルカルバミル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アミノアルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アシルアミノアルキル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ カルボアルコキシア

ルキル ($\text{C}_1 \sim \text{C}_4$) 基、カルバミルまたは $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ モノアルキルカルバミル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ フルオロアルキル基を表わし； R_3' は水素原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基を表わし；同じであるか異なる R_4' および R_5' は、水素原子、ハロゲン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルコキシ基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ヒドロキシアアルキル基； R が $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ヒドロキシアアルキル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ ポリヒドロキシアアルキル基、アルキル基が $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ であるアルアルキル基、アリール基、式：

【化15】



(式中、 n は1から6の整数を表わし、同じであるか異なる R_6' および R_7' は水素原子または $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ヒドロキシアアルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アシル基を表わす)のアミノアルキル基を表わすものとした ---SR 基を表わすが、ただし、 R_4' と R_5' とは同時に水素原子を表わさず； R_4' または R_5' の一つが塩素原子を表わす場合、 R_3' はアルキル基を表わす]を有する新規な硫化メタフェニレンジアミンからなる。

【0037】上記に規定した式(V)に相当する化合物のうち、好ましくは4-メトキシ-6- β -アセチルアミノエチルチオ-1, 3-ジアミノベンゼン、IUPAC命名法ではN-[2-(2, 4-ジアミノ-5-メトキシフェニルスルファニル-エチル)-アセトアミド、4-メトキシ-6-メチルチオ-1, 3-ジアミノベンゼン、IUPAC命名法では4-メトキシ-6-メチルスルファニル-ベンゼン-1, 3-ジアミン、5-クロロ-2-メチル-4- β -アセチルアミノエチルモノエチルチオ-1, 3-ジアミノベンゼン、IUPAC

命名法ではN[2-(2, 4-ジアミノ6-クロロ3-メチルベンチルスルファニル)エチル]アセトアミドをあげることができる。

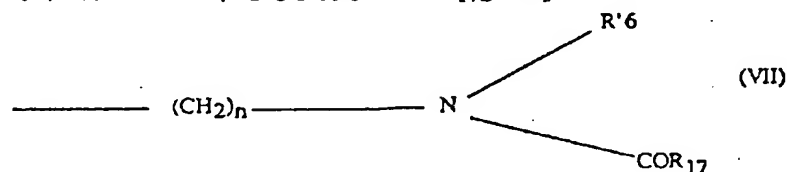
【0038】4, 6-ビス-ヒドロキシアエチルチオ-1, 3-ジアミノベンゼン、IUPAC命名法では2-[2, 4-ジアミノ-5-(2-ヒドロキシアエチルスルファニル)フェニルスルファニル]-エタノール。式(V)の硫化メタフェニレンジアミンまたはその塩は数段階からなる方法により製造される。

【0039】第1の方法に従う場合、第1の段階において苛性カリまたは炭酸カリウムのような塩基の存在で、1, 3-ジクロロ4, 6-ジニトロベンゼンを式(VI)：



(式中、 Z_1 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルキル基、アルキル基が $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ であるアルアルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ モノヒドロキシアアルキル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ ポリヒドロキシアアルキル基、アリール基、または式(VII)：

【化16】

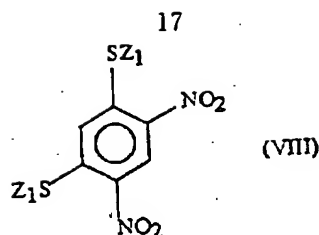


(式中、 R_6' および n は式(V)においてすでに記したのと同じ意味をもち、また R_{17} は水素原子または $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基をもつ)の基を表わす]を有するチオ

ールと反応させ；

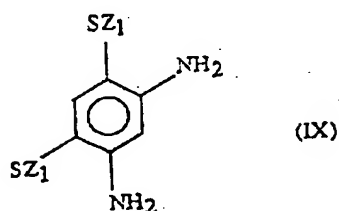
【0040】第2段階において、予め得た式(VIII)：

【化17】



の化合物のニトロ置換基を還元して式 (IX) :

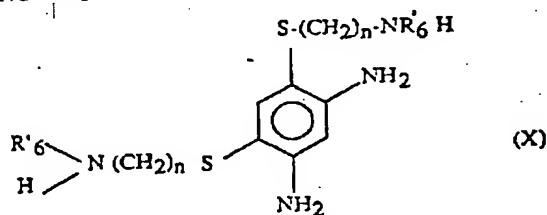
【化18】



(式中、Z₁ は上記と同じ意味をもつ) に相当する化合物を得; 必要なら第3段階において、得ようとする式 (I) の硫化メタフェニレンジアミン化合物に応じて、【0041】 a) 芳香族アミンを一置換して、R₁' および (または) R₂' がHではない式 (V) の化合物を得、あるいは

【0042】 b) Z' が式 (VII) の基を表わす式 (I) の化合物の酸を加水分解して、式 (X) :

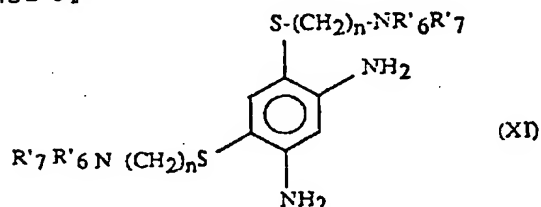
【化19】



(式中R₆' は上記と同じ意味をもつが、C₁ ~ C₆ アルキル基は表わさない) の化合物を得、次いで環のアミンを一置換してよく、あるいは

【0043】 c) 式 (IX) の化合物の環外のアミンを予め置換して式 (XI) :

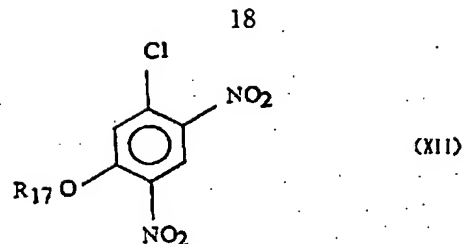
【化20】



(式中R₆' およびR₇' は上記と同じ意味をもつ) の化合物を得、次いで環上のアミンを一置換してよい。

【0044】 第2の方法に従う場合、第1段階において式 (XII) :

【化21】



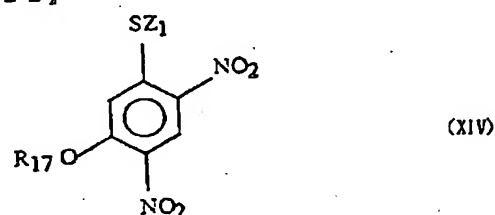
(式中、R₁₇ はC₁ ~ C₄ アルキル基を表わす) の置換化合物を式:

Z₁ - SM (VIII)

10 (式中、Mはアルカリ金属であり、またZ₁ は上記と同じ意味をもつ) のチオールと反応させる。

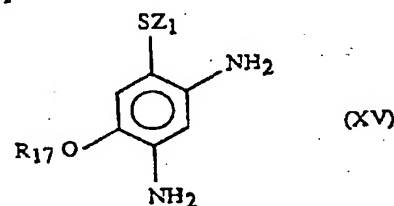
【0045】 第2段階において、予め得た式 (XIV) :

【化22】



20 の化合物のニトロ置換基を還元して式 (XV) :

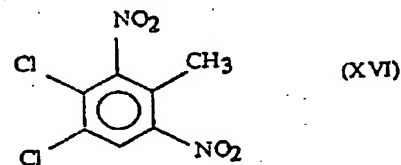
【化23】



(式中、R₁₇ およびZ₁ は上記と同じ意味をもつ) の化合物を得、必要なら第3段階において、得ようとする式 (V) の硫化メタフェニレンジアミンに従って、芳香族アミンの一置換を行ない、R₁' またはR₂' がHでない式 (V) の化合物を得る。

【0046】 第三の方法に従う場合、第1段階において式 (XVI) :

【化24】



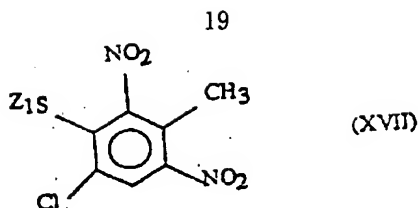
の多置換2, 4-ジニトロベンゼンを式:

Z₁ - SM (XIII)

(式中、Mはアルカリ金属でありまたZ₁ は上記と同じ意味をもつ) のチオールと反応させる。

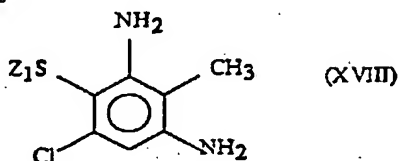
【0047】 第2段階において、予め得た式 (XVII) :

【化25】



の化合物のニトロ置換基を還元して式 (XVIII) :

【化26】



(式中、Z₁ は上記と同じ意味をもつ) に相当する化合物を製造する。

【0048】ニトロ化合物の還元は酢酸媒体中で鉄を用いて実施するのが好ましくあるいはパラジウム-カーボン触媒の存在によりシクロヘキセンによりまたはエタノールおよび塩化アンモニウムの存在下で亜鉛粉によりまたは標準的な他のあらゆる還元方法により実施する。

【0049】芳香族アミンまたは環外のアミンの置換は、例えば臭化エチル、グリコールブロムヒドリン、エチルクロロホーミエート、β-クロロアセトアミドま

	C%	H%	N%
計算値	39.34	3.30	11.47
実験値	39.54	3.28	11.44

【0052】第2段階：還元

塩化アンモニウム 2.2 g、水 16.5 ml、96° アルコール 140 ml および亜鉛の微粉 41 g の混合物をアルコールの還流下で加熱する。加熱せずに還流を保ちつつ、第1段階で得た (5-メトキシ2, 4-ジニトロフェニル) メチルスルファン (11.0 g、0.045 モル) を少量づつ添加する。還流添加終了後、30 分間にわたって還流加熱を続ける。反応媒体を煮沸下濾過

	C%	H%	N%
計算値	34.92	5.86	10.18
実験値	35.23	5.87	10.23

【0053】製造例2：

4-メトキシ6-β-アセチルアミノエチルチオ1, 3-ジアミノベンゼンの一水和物の二塩酸塩、IUPAC 命名法ではN-[2-(2, 4-ジアミノ-5-メトキシフェニルスルファニル)-エチル]-アセトアミド二塩酸塩の一水和物の製造

第1段階：N-[2-(5-メトキシ2, 4-ジニトロフェニルスルファニル)-エチル]-アセトアミドの合成

40℃に加熱したジメトキシエタン 100 ml 中のN-(2-メルカプト-エチル)-アセトアミド 19.0 g

	C%	H%	N%
計算値	41.90	4.16	13.33

20

たは無水酢酸を反応させることにより実施できる。

【0050】

【実施例】以下の諸例は何ら限定的な性格なしに本発明を例解するために示す。

【0051】製造例1

4-メトキシ6-メチルチオ1, 3-ジアミノベンゼンの一水和物の二塩酸塩、IUPAC 命名法では4-メトキシ6-メチルスルファニルベンゼン1, 3-ジアミンの二塩酸塩の一水和物の製造

10 第1段階：(5-メトキシ2, 4-ジニトロフェニル)メチルスルファンの合成

室温のジメトキシエタン 120 ml 中のナトリウムチオメチレート (0.15 モル) の懸濁液に、ジメトキシエタン 60 ml 中の1-クロロ5-メトキシ-2, 4-ジニトロベンゼン 23.2 g (0.1 モル) の溶液を1時間かけて少量づつ添加する。反応は発熱性である。温度を23~25℃に保つ。添加終了後、懸濁液を30分攪拌し、次いで氷水 60 ml 中に注入する。結晶した沈澱から液を切り、水中に再び混入し、イソプロパノールで洗浄しかつ沸騰するジメトキシエタンから再結晶する。融点 161℃ の黄色結晶 (16.9 g) を得る。C₈H₈N₂O₅S として計算したこの結晶の元素分析は以下のとおりである。

O%	S%
32.76	13.13
32.71	13.20

し、約 6 N の塩酸を加えた純アルコール 17 ml に加える。濾液の冷却により、4-メトキシ6-メチルスルファニルベンゼン-1, 3-ジアミンの二塩酸塩の一水和物を結晶する。液を切りかつ苛性カリ上で真空乾燥の後、198-203℃で分解しつつ融解する白色結晶 7.0 g を得る。C₈H₁₆Cl₂N₂O₂S として計算したこの結晶の元素分析は以下のとおりである。

O%	S%	Cl%
11.63	11.65	25.77
11.30	11.81	25.63

(0.15 モル) の溶液中に苛性カリの粉末 10 g を溶解する。15℃に冷却の後、温度を15~20℃に保ちつつジメトキシエタン 60 ml 中の1-クロロ5-メトキシ-2, 4-ジニトロベンゼン 23.2 g (0.1 モル) の溶液を30分かけて少量づつ注入する。懸濁液を1時間攪拌し、次いで氷水 500 ml 中に注入する。結晶した沈澱から液を切り、水中に再び混入し、次いでイソプロピルアルコール中に混入しかつ沸騰する 96° アルコールから結晶する。185℃で融解する黄色結晶 23.2 g を得る。C₁₁H₁₃N₃O₆S として計算したこの結晶の元素分析は以下のとおりである。

O%	S%
30.45	10.17

実験値 41.94 4.15 13.38

【0054】第2段階：還元

例1の第2段階について述べた操作方法に従って還元を行なう。分解しつつ183~187℃で融解するN-

〔2-(2,4-ジアミノ5-メトキシフェニルスル

	C%	H%	N%
計算値	38.16	6.11	12.13
実験値	37.83	6.48	11.93

【0055】製造例3:

4,6-ビス-ヒドロキシエチルチオ1,3-ジアミノベンゼン、IUPAC命名法では2-〔2,4-ジアミノ5-(2-ヒドロキシエチルスルファニル)-フェニルスルファニル〕-エタノール

第1段階: 2-〔5-(2-ヒドロキシエチルスルファニル)2,4-ジニトロフェニルスルファニル〕-エタノールの合成

炭酸カリウム34.5g、2-メルカプトエタノール8gおよびジオキサン100mlの混合物を60℃に加熱する。1,5-ジクロロ-2,4-ジニトロベンゼン11.9g(0.05モル)を添加し、60℃で1時間加

	C%	H%	N%
計算値	46.13	6.19	10.76
実験値	46.21	6.07	10.67

【0057】製造例4:

5-クロロ2-メチル4-β-アセトアミノエチルチオ1,3-ジアミノベンゼン、IUPAC命名法ではN-〔2-(2,4-ジアミノ6-クロロ-3-メチルフェニルスルファニル)-エチル〕-アセトアミド

第1段階: N-〔2-(6-クロロ3-メチル2,4-ジニトロフェニルスルファニル)-エチル〕-アセトアミドの合成

	C%	H%	N%
計算値	39.59	3.62	12.59
実験値	39.67	3.62	12.63

【0058】第2段階: 例1の第2段階において述べた操作方法に従って還元を行う。111℃で融解するN-〔2-(2,4-ジアミノ6-クロロ-3-メチルフェニルスルファニル)-エチル〕-アセトアミドの白色

	C%	H%	N%
計算値	48.26	5.89	15.35
実験値	48.31	5.92	15.27

【0059】組成物例

- ・ 4-メトキシ6-β-アセチルアミノエチルチオ1,3-ジアミノベンゼンの一水和物の二塩酸塩 1.038g
- ・ 2,6-ジメチルパラフェニレンジアミンの二塩酸塩 0.627g
- ・ グリセロール2モルでポリグリセロール化したオレインアルコール 4g
- ・ グリセロール4モルでポリグリセロール化したオレインアルコール 5.7g
- ・ オレイン酸 3g
- ・ アクゾ社によりETHOMEEN 012の名で発売のエチレンオキサイド2モルでオキシエチレン化したオレインアミン 7g

30.54 10.09

ファニル)-エチル〕アセトアミドの二塩酸塩の一水和物の白色結晶を得る。この結晶の $C_{11}H_{21}N_3O_3SCl_2$ として計算したこの結晶の元素分析は次の通りである。

	O%	S%	Cl%
計算値	13.86	9.26	20.48
実験値	14.12	9.25	20.37

熱を続け、次いで100℃で1時間加熱する。反応混合物を氷水500ml中に注入する。結晶した沈澱から液を切り、水中に再び混入しかつ無水燐酸上で真空乾燥する。再結晶の後、149℃で融解するオレンジがかった黄色結晶9.0gを得る。

【0056】第2段階：還元

例1の第2段階において述べた操作方法に従って還元を行う。144℃で融解する2-〔2,4-ジアミノ5-(2-ヒドロキシエチルスルファニル)-フェニルスルファニル〕-エタノールの白色結晶(81%)を得る。 $C_{10}H_{16}N_2O_2S_2$ として計算したこの結晶の元素分析は以下のとおりである。

	O%	S%
計算値	12.29	24.63
実験値	12.42	24.57

この合成は例2の第1段階において述べた操作方法に従って行う。1,2-ジクロロ4-メチル3,5-ジニトロベンゼン30.1g(0.12モル)から出発して、152℃で融解する淡黄色の結晶(エチルアセートから再結晶する)15.5gを得る。 $C_{11}H_{12}ClN_3OS$ として計算したこの結晶の元素分析は次のとおりである。

	O%	S%	Cl%
計算値	23.97	9.61	10.62
実験値	23.84	9.69	10.56

結晶(96°エタノールから再結晶する)を得る。 $C_{11}H_{16}ClN_3OS$ として計算したこの結晶の元素分析は次のとおりである。

	O%	S%	Cl%
計算値	5.84	11.71	12.95
実験値	5.92	11.69	12.87

例1

23

・ジエチルアミノプロピルラウリルアミノスクシナメートのナトリウム塩

- ・オレインアルコール
- ・オレイン酸のジエタノールアミン
- ・プロピレングリコール
- ・エチルアルコール
- ・ジプロピレングリコール
- ・プロピレングリコールのモノメチルエーテル
- ・メタ重亜硫酸ナトリウムの35%溶液
- ・アンモニウムアセテート
- ・酸化防止剤、金属イオン封鎖剤
- ・香料、保存剤
- ・モノエタノールアミン
- ・脱イオン水

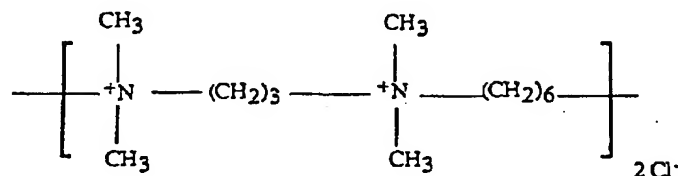
オルトリン酸の添加によりpHを1~1.5に調整した20容強度の過酸化水素に上記の組成物を使用時に少量づつ混合する。混合物のpHは6.5に等しい。90%が白髪の灰色の毛髪にこの混合物を室温で30分適用する。次に毛髪をリンスし、シャンプー洗浄し、改めてリンスし次いで乾燥する。毛髪は青く染まる。

例2

本例は、4-メトキシ6-β-アセチルアミノエチルチ

- ・4-メトキシ6-メチルチオ1,3-ジアミノベンゼンの一水和物の二塩酸塩
- ・パラフェニレンジアミン
- ・ヘンケル社によりEUTANOL Dの名で発売のオクチルドデカノール
- ・オレインアルコール
- ・ヘンケル社によりSIPON LM35の名で発売のモノメタノールアミンのラウリルエーテルサルフェート
- ・エチルアルコール
- ・ベンジルアルコール
- ・セピック社によりSIMULSOL GSの名で発売のエチレンオキサイド33モルでオキシエチレン化したセチルステアリアルアルコール
- ・エチレンジアミンテトラ酢酸
- ・構成単位：

【化27】



を含む陽イオンポリマーの有効成分60%の溶液

- ・モノエタノールアミン
- ・ヘンケル社によりCOMPERLAN Fの名で発売のリノール酸のジエタノールアミド
- ・NH₃ 20%のアンモニア水
- ・メタ重亜硫酸ナトリウムの35%水溶液

24

有効成分3g

- 5g
- 12g
- 3.5g
- 7g
- 0.5g
- g
- 有効成分0.45g
- 0.8g
- 十分な量
- 十分な量
- pHを9.8とする量
- 全体を100gとする量

オ1,3-ジアミノベンゼンの一水和物の二塩酸塩を1.038gを5-クロロ2-メチル4-β-アセチルアミノエチルチオ1,3-ジアミノベンゼン0.821gによっておきかえる点は別として、例1と同じである。染色の条件は例1に記載の条件と同じである。90%が白髪の灰色の毛髪はくすんだ金色に染まる。

例3

以下の組成をもつ染色組成物を調製する。

- 0.55g
- 0.216g
- 8g
- 20g
- 3g
- 10g
- 10g
- 2.4g
- 0.2g

- 3.7g
- 7.5g
- 8g
- 10.2g
- 1.3g

25

- ・ハイドロキノン
- ・1-フェニル3-メチル5-ピラゾロン
- ・脱イオン水

pHが3である2.0容強度の過酸化水素にこの組成物を使用時に少量づつ混合る。混合物のpHは9.5に等しい。パーマメントをかけた灰色の毛髪にこの混合物を室

26

0.15g

0.2g

全体を100gとする量

温で30分適用する。次に毛髪をリンスし、シャンプー洗浄しかつ乾燥する。毛髪はくすんだ青味がかった灰色に染まる。